

F 61972 OTKA pályázat zárójelentés

Pályázatunk alapvető célja az volt, hogy anyagtudományi ismereteinket bővítve, hosszabb távon megalapozzuk az ipari szennyvizek tisztítására alkalmas fotokatalizátorok kifejlesztését. Ennek érdekében tanulmányoztuk a nanoszerkezetű titán-dioxid ill. titano-szilikát alapú katalizátorok előállítási lehetőségeit és megteremtettük a szükséges infrastruktúrát egy fotokatalitikus modellreakció vizsgálatához.

Három anyagszoport fotokatalitikus tulajdonságait vizsgáltunk a triklór-fenolok lebontásában. Az első csoportba a mezopórusos MCM-41 vagy SBA-15 titánnal izomorfán szubsztituált, vagy TiO_2 -al impregnált, illetve ezek vassal módosított változatai tartoznak.

A 90-es évek óta az MCM-41 és SBA-15 típusú pórusos szilícium-dioxidok a katalizátorok/katalizátorhordozók új generációját képviselik. A hexagonális szimmetriájú, méhsejt szerű, szabályos pórusszerkezetű, MCM-41 és SBA-15 igen nagy fajlagos felületű és pórustérfogatú anyagok ($700\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$, $0,7\text{--}1\text{ cm}^3/\text{g}$), melyek ideális katalizátorok nagyobb méretű molekulák átalakítására vagy hordozóként nanoméretű fém/fém-oxid részecskék stabilizálására. A katalizátorok előállítására változatos módszerek állnak rendelkezésünkre (hidrotermális, szol-gél, direkt vagy szintézis utáni módosítás) ami lehetővé teszi a katalizátorok tulajdonságainak széleskörű változtatását.

Fotokatalitikus vizsgálataink céljára titánnal izomorfán szubsztituált Ti-MCM-41 anyagokat állítottunk elő hidrotermális és szol-gél eljárással. A Si/Ti arányt 10 és 25 között változtattuk, ami 5-11 tömegszázalék TiO_2 beépítésének felel meg. Utólagos módosítással, tiszta SiO_2 -ből álló, valamint vassal izomorfán szubsztituált MCM-41-re és SBA-15-re vittünk fel titán-i-propoxid prekursorból impregnálással TiO_2 -t, ezáltal kb. 20 tömegszázalék titán-dioxid tartalmat tudtunk elérni. A minták fizikai-kémiai jellemzésével vizsgáltuk az előállítási módszerek hatását a titán beépülésére, illetve az impregnáláskor kialakuló anatóz nanorészecskék méretére. Megállapítottuk, hogy hidrotermális módszer esetén már kisebb mennyiségű titán beépülése a szilikát vázba kedvezőtlen hatással van az MCM-41 szerkezeti rendezettségére. Ez a jelenség kisebb intenzitású, kiszélesedett (001) röntgen-pordiffrakciós reflexióban és viszonylag kisebb fajlagos felületben nyilvánul meg ($830\text{ nm}^2/\text{g}$). Szol-gél eljárással nagyobb mennyiségű ($>10\text{ m/m } \%$) titán volt beépíthető az MCM-41 vázba, anélkül, hogy a hexagonális szimmetria sérült volna. Diffúz reflektancia ultraibolya-látható (DR UV-Vis) spektroszkópiai méréseinkkel megállapítottuk, hogy a hidrotermális szintézis során nagyobb mennyiségű izolált penta- vagy oktaéderesen koordinált Ti-ion található a mintában, míg a nagyobb mennyiségű titán-dioxidot tartalmazó szol-gél katalizátorban

Ti-O-Ti- kötések kialakulásával is számolni kell. Az impregnálással készült minták esetében a hordozó minőségétől függően különböző méretű, anatóz nanorészecskék kialakulása várható a hordozó külső felületén vagy a mezopórusokban (csatornában), de a titán-i-propoxid prekursor képes reagálni a mezopórusok falát borító, nagyszámú Si-OH csoportokkal is -Si-O-Ti- kötések kialakítva. A szilikátvázba beépülő titán-ionok Lewis és Brönsted savas centrumokat hoznak létre, melyek jól detektálhatók és megkülönböztethetők FT-IR spektroszkópia segítségével bázikus molekula (pl. piridin) adszorbeáltatását követően. Vizsgálataink igazolták, hogy az impregnálási eljárás során is keletkeznek -Si-O-Ti- kötések, melyek Lewis savként kötik meg a piridint. Brönsted savas helyek kialakulásához titánhoz koordinálódó vízmolekulák jelenléte is szükséges.

Mintáink textúráját vizsgálva megállapítottuk, hogy a hidrotermális és a szol-gél módszerrel előállított preparátumok morfológiája igen eltérő. Az előbbi 50-100 nm átmérőjű, szabálytalan alakú részecskék agglomerátuma, míg az utóbbi 200-500 nm átmérőjű gömb alakú részecskékből áll, párhuzamos csatornarendszerrel. Az impregnálással készült MCM-41 mintákban elkülönült anatóz fázis figyelhető meg a hordozó szilikát gömb külső felületéhez tapadva (<10 nm) vagy finoman diszpergált külön fázisként (35 nm). Az SBA-15 hordozón röntgen-pordiffrakciós méréseink alapján, az anatóz szemcsék mérete 5 nm-nél kisebbnek adódott.

Az előállított katalizátorokat 2,4,6 triklór-fenol (TCP) fotokatalitikus bontásában vizsgáltuk. Ehhez a modellreakcióhoz TCP vizes oldatát használtuk, melyben 100 ppm volt a szennyező TCP koncentrációja. A TCP megfelelő anyag modellkísérleteinkhez, mivel olyan toxikus komponens, amely gyakran megtalálható a szennyvizekben, ellenáll a biológiai lebontásnak, azonban vízben viszonylag jól oldódik, és levegő/oxigén átbuborékolatás hatására sem párolog el a rendszerből. Teljes lebontását gyakran mineralizációnak is nevezik, mely a következő sémával jellemezhető: $\text{TCP} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$.

A katalitikus mérések kivitelezéséhez egyrészt vizsgáló berendezést kellett építenünk, másrészt ki kellett munkálnunk a TCP és bomlástermékei kvantitatív meghatározásának analitikai eljárását. Típusát tekintve kétféle reaktort alakítottunk ki (1. ábra). Egy, a Kutatóközpontban található Rayonet-típusú, léghűtéses fotokémiai laboreszközhoz készítettünk szuszpenziós reaktort kvarcüvegből, ahol megfelelő csonkok segítségével megoldottuk az oxigén átbuborékolatást és a mintavételt (1. A ábra). A berendezés 16 db egyenként 6W-os 350 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőz lámpát tartalmaz egy körpalást mentén felsorakoztatva. A TCP oldatot és a katalizátor szuszpenziót tartalmazó reaktor a lámpáktól körülvéve közepén található.

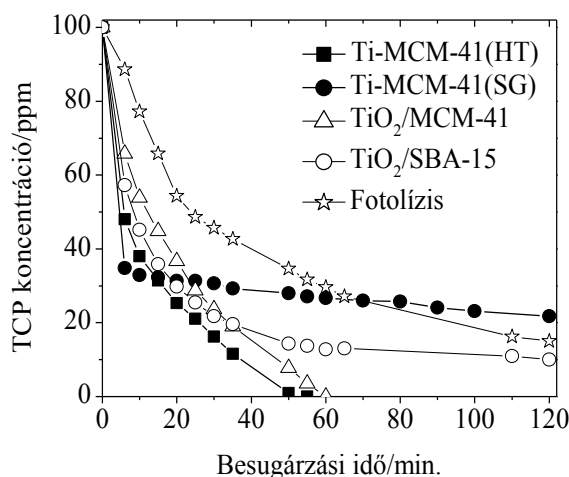


1. ábra Fotokatalitikus reaktor rendszerek TCP lebontásának tanulmányozásához

Az UV lámpák bekapcsolásakor keletkező hő elvezetését a reaktor aljában elhelyezett ventillátorokkal oldották meg. A másik reaktor Heraeus gyártmány (1. B ábra), ahol egy közepes nyomású higanygőz lámpa vízhűtésű köpenyben a reaktor közepén található. Ezt veszi körül az erőteljesen kevert katalizátor/reaktáns oldat szuszpenzió. Ennél a reaktortípusnál a reakcióközeg hőmérséklete pontosabban (termosztáttal) szabályozható, mint a másikinál, ezért előnyösebbnek találtuk ezt az elrendezést. A reaktorhoz többféle, közepes nyomású, 150W teljesítményű higanygőz lámpa is rendelkezésünkre áll, különböző hullámhosszúságú (UV-A-C/látható) fény kibocsátással. A lámpához tartozó hűtőköpeny anyagának (kvarc, üveg) illetve az áramló hűtőközegnek (víz, vagy pl. Na-nitrit oldat) a megválasztásával is lehet szabályozni a besugárzó fény hullámhosszúságát, energiáját.

A TCP koncentrációjának meghatározásához először gázkromatográfiás módszert alkalmaztunk. Problémát jelentett azonban a kismennyiségű szennyező meghatározása a vizes közegben, mivel a kapilláris kolonnák állófázisa igen érzékeny a vizet és ásványi savakat tartalmazó kezegekre. Ezért, későbbi vizsgálataink során, áttértünk a folyadékkromatográfiás meghatározásra. A TCP meghatározására Merck-Hitachi típusú HPLC készüléken fejlesztettünk ki módszert. Hypersil C18-as, fordított fázisú SiO_2 hordozós HPLC oszlopon, acetonitril-víz 60-40 % elegyében, izokratikus eljárással, 0.5 ml/p áramlási sebesség mellett a TCP mennyiségileg meghatározható, az eluens összetételének programozott változtatásával a képződő átmeneti termékek azonosítása is lehetséges.

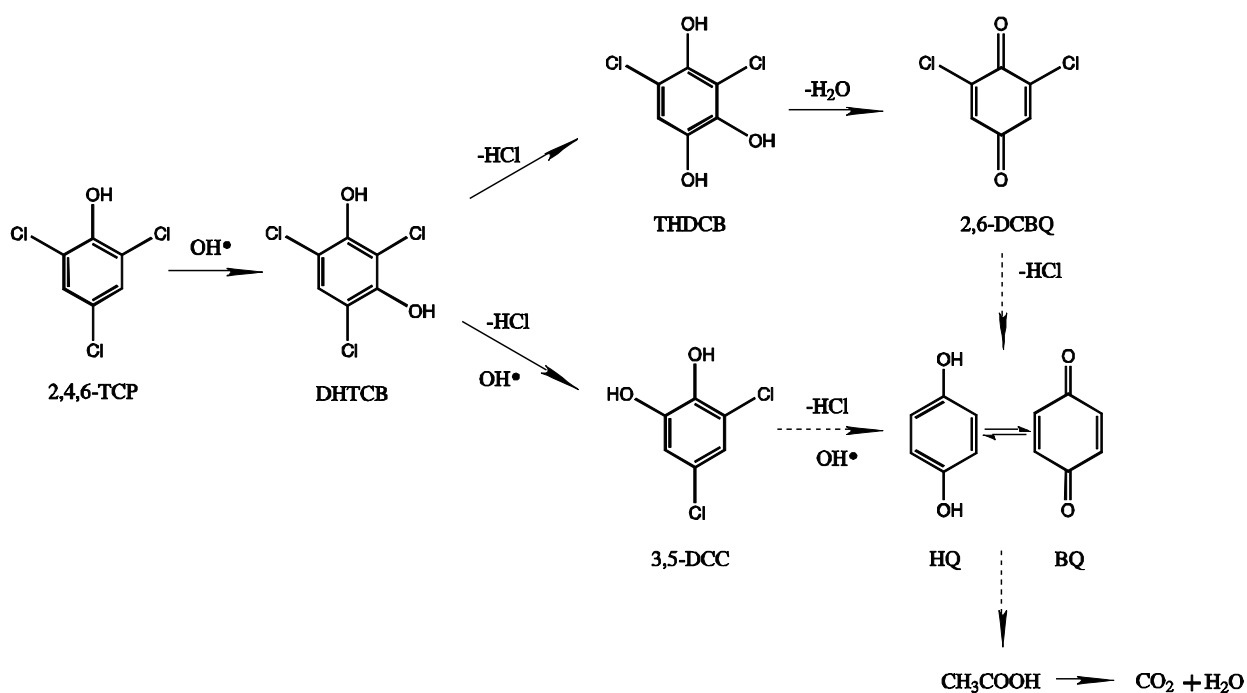
A TiO_2 -al impregnált ($\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$) és izomorfán szubsztituált MCM-41 (Ti-MCM-41(HT) és TiMCM-41(SG)) és SBA-15 minták triklór-fenol lebontási hatékonysága az idő függvényében, UV-C besugárzás mellett a 2. ábrán látható.



2. ábra 2,4,6-Triklór-fenol lebontása a besugárzási idő függvényében titánnal módosított MCM-41 és SBA-15 mintákon

Megállapítottuk, hogy katalizátoraink alkalmazásával gyorsabb TCP lebontás érhető el (kb. 60 perc), mint csak besugárzással (fotolízis, 120 perc). A leghatékonyabb átalakulást a hidrotermális eljárással és az impregnálással készült MCM-41 katalizátorokon tapasztaltuk. A reakció lefutását vizsgálva úgy találtuk, hogy az első 5 perc kivételével a reakció Langmuir-Hinshelwood kinetikával leírható, elsőrendű reakció. A kezdeti, átmeneti időszakban a reagens fogyása gyorsabb, mint a kinetikai modell szerint várható lenne, ami a nagyfelületű katalizátor magas TCP adszorpciós kapacitásával magyarázható.

A reakció mechanizmusát, a képződő köztitermékek koncentrációját elemezve kimutattuk, hogy a keletkező hidroxilezett átmeneti vegyületek (dihidroxitriklórbenzol (DHTCB), trihidroxidiklórbenzol (THDCB), 3,5-diklórbenzol (3,5-DCC), 2,6-diklórbenzokinon (2,6-DCBQ)) a 3. ábra szerinti lebomlási mechanizmusra engednek következtetni. Az első lépés az aromás gyűrű hidroxileződése, a második a klór atomok helyettesítése OH csoportokkal, ezt követően pedig a klórozott hidrokinon oxidációja kinonná. A kinon lebomlása CO₂-dá és vízzé szerves savak képződésén (maleinsav, oxálsav, ecetsav, formaldehid) keresztül folytatódik. Vizsgálataink valószínűsítik, hogy a bomlási mechanizmus láncindító lépése az aktivált OH gyök képződése, melyet a titántartalmú katalizátorainkban található okta- vagy pentaédesen koordinált, izolált titán aktív helyek száma és elérhetősége (anyagtranszport tulajdonságok) is befolyásol (A közlésre benyújtott publikáció a mellékletben található.).



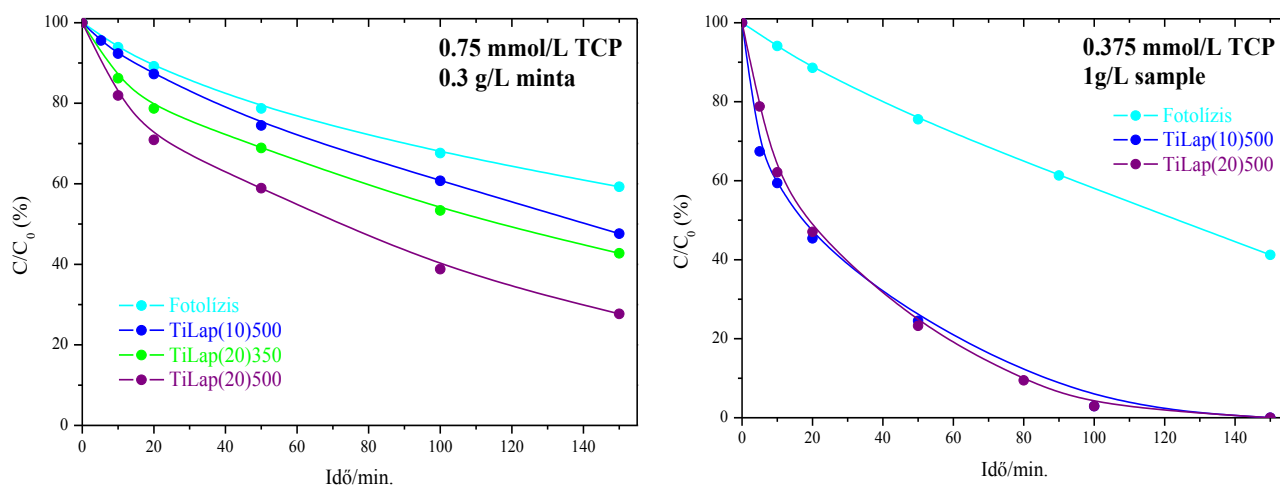
3. ábra 2,4,6-triklór-fenol valószínűsített bomlási folyamata az átmeneti termékek vizsgálata alapján, titánnal módosított MCM-41 és SBA-15 katalizátorokon

Titánnal és vassal módosított mezopórusos szilikát készítményeink aktív katalizátorok voltak illékony szerves vegyületek gázfázisú teljes oxidációjában is. Modellvegyületként toluol lebontását vizsgáltuk. Korábbi kutatásaink azt mutatták, hogy vassal izomorfan szubsztituált MCM-41-ben zömében Fe^{3+} alakulatokat találunk, melyek stabilizálódnak a szilikát mátrixban és 700C-ig csak Fe^{2+} állapotig redukálhatók H_2 -ben. Ennél magasabb hőmérsékleten indul meg a fémes vas képződése, illetve vízgőz jelenlétében a vas kiléphet a szilikátvázból és finom eloszlású, szeparált hematit fázis alakulhat ki. Titán beépülésekor oktaéderesen koordinált Ti^{4+} képződményekkel számolhatunk, azonban az amorf szilikátváz elviseli kismértékű redukciójukat (~8%) a vázban. A kialakuló Ti^{4+} -O- Ti^{3+} ionpárok redox centrumokként képesek viselkedni. Tapasztalataink szerint a csak titánnal izomorfan szubsztituált MCM-41 minták is aktív katalizátorok voltak a toluol oxidációjában, azonban a vassal és titánnal együttesen módosított katalizátorokkal magasabb konverziót lehetett elérni 400°C-on. Legaktívabbnak a TiO_2 -vel impregnált Fe-MCM-41 katalizátort találtuk. Mössbauer spektroszkópiai vizsgálataink szerint a magas aktivitás a titán dioxid nanorészecskék (~10 nm) felületén kialakult hematit rétegeken aktiválódó oxigénnek köszönhető. A vassal és titánnal együttesen szubsztituált katalizátorok közepes aktivitásúak voltak a reakcióban, ami azt mutatja, hogy Fe-O-Ti típusú kötések alakulnak ki a szilikát

mátrixban (pl. $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Ti}^{4+}$ vagy $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$), melyekben a fém nehezebben redukálódik, ezért kevésbé képes aktiválni az oxigént.

Általánosan megfigyelhettük, hogy a titán beépülése kedvező hatással van az MCM-41 szilikát vázának termális és hidrotermális stabilitására, azonban úgy véljük, hogy ezek a katalizátorok a gyakorlatban fotokatalitikus aktivitásuk ellenére sem lesznek alkalmazhatók, mivel vizes szuszpenziókban szerkezeti stabilitásuk nem megfelelő.

Olyan hordozót kerestünk, amely kereskedelemben kapható, nagyobb stabilitást mutat vizes közegben és alkalmas titán-dioxid részecskék immobilizálására. Választásunk a Laponit XLG márkanevű, mesterségesen előállított és az iparban széles körben alkalmazott hektorit típusú agyagásványra esett. Ez az anyag az agyagásványok között különleges helyet foglal el, mivel az Al_2O_3 és MgO/OH -ból felépülő rétegek nem periodikusak a kristálytani c tengely irányában, hanem nátrium kationokon keresztül, lap-él kapcsolódásokkal kártyavár-szerű, makropórusos szerkezetet hoznak létre. A MgO/OH rétegekben a Mg egy része lítiummal helyettesített, ezért a rétegtöltések kompenzálására nátrium ionok helyezkednek el a rétegek közötti térben, amelyek egyéb kationokra cserélhetők. A titánnal pillérezett változatok létrehozásához egy titán-oxid/hidroxid kolloid részecskéket tartalmazó pillérező oldatot állítottunk elő. TiCl_4 -ot sósav-víz elegyében oldottunk, majd duzzasztott laponit vizes szuszpenziójához adagoltunk. 1 napos öregítés után a terméket klorid-mentesre mostuk, majd szárítottuk és az anatóz fázis kialakításához 350 és 500°C-on hőkezeltük. A pillérezési eljárásban kétféle koncentrációban juttatunk titánt a Laponit szerkeztébe: 10 és 20 mmol Ti/g agyag mennyiségben. Az előállított katalizátorok fizikai-kémiai jellemzésekor úgy találtuk, hogy a laponit rétegek közé 5-6 nm átmérőjű anatóz nanorészecskéket tudunk beépíteni, melyek úgy stabilizálódtak az agyagásványban, hogy magasabb hőmérsékletű hőkezelés hatására sem tudnak agglomerálódni. A pillérezési eljárással 35 és 41 tömeg % TiO_2 -ot tudunk a Laponitba beépíteni, ami azt mutatja, hogy a pillérező oldat titán tartalmának kétszeresre növelésével csak kismértékű változást lehet elérni a Laponit titán-dioxid tartamában. Kémiai elemzési eredményeink azt mutatták továbbá, hogy a savas pillérező közeg hatására a Laponit lítium és magnézium tartalmának jelentős része kioldódik az agyagásvány rétegekből, ami a szerkezet részleges összeomlását okozza. Ez a jelenség nem feltétlenül hátrányos, mivel új mezopórusos struktúra kialakulását eredményezi, ami jobb anyagtranszportot tesz lehetővé a szerkezetben stabilizált, fotokatalikusan aktív titán-dioxid nanoszemcsékhez. N_2 adszorpciós vizsgálataink azt mutatták, hogy a titánnal módosított Laponitok is a résszerű pórusokra jellemző IV. típusú izotermával és H2 típusú hiszterézis hurokkal rendelkeznek, tehát a titán beépülése nem okozta a pórusok eltömődését.



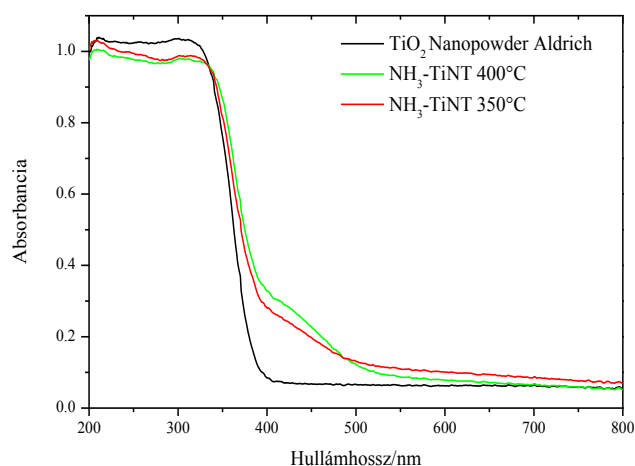
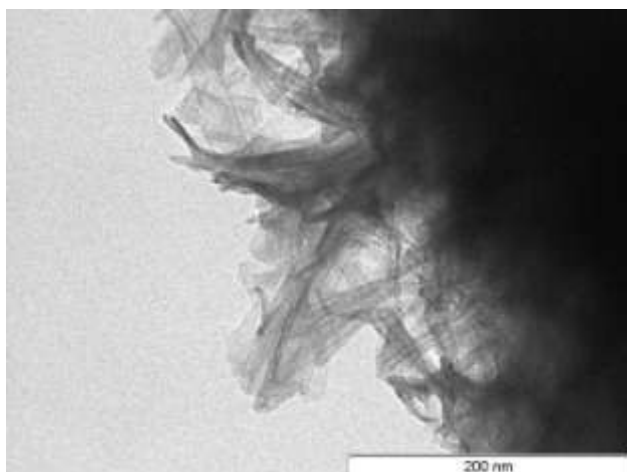
4. ábra Titánnal módosított Laponit minták fotokatalitikus aktivitása TCP lebontásában UV-A besugárzás mellett

Érdekes jelenséget figyelhattunk meg a Ti-Laponit minták UV-Vis spektrumaiban. Habár a titán-dioxid szemcséink 5-6 nm nagyságúak, nem tapasztaltuk a titán-dioxidra jellemző 330 nm-es sáv eltolódását rövidebb hullámhosszak felé, ami általános jelenség a nanoméretű részecskék előállításakor és a kristályszerkezet energiasávjainak felbomlásával, a tiltott sáv kiszélesedésével magyarázható. UV-Vis méréseink alapján tehát feltételeztük, hogy katalizátoraink hatásosak lesznek 350 nm hullámhosszúságú UV-A fény besugárzás mellett a 2,4,6-triklór-fenol lebontásában. Különböző koncentrációjú TCP oldatok és különböző mennyiségű katalizátor alkalmazásával vizsgálva a titánnal módosított Laponit minták fotokatalitikus aktivitását, eredményeinket a 4. ábrán foglaljuk össze. Megállapítottuk, hogy 0,375 mmol/l (75 ppm) koncentrációjú TCP oldat teljes lebontásához kb. 150 perc reakcióidő elegendő. A különböző mennyiségű titán-dioxidot tartalmazó katalizátorok aktivitása kisebb koncentrációjú TCP oldatban nem különbözött, míg a 0,75 mmol/l (150 ppm) koncentrációjú oldat lebontásakor a nagyobb mennyiségű titánt tartalmazó és a magasabb hőmérsékleten kezelt katalizátorok voltak aktívabbak. Vizsgálataink bizonyították, hogy a titán-dioxiddal módosított Laponit katalizátorok ígéretes anyagok toxikus szennyezők lebontásában gyakorlati szempontból is, mivel előállításuk nem túl költséges és nanoméretű titán-dioxid szemcséket olyan formában képesek immobilizálni, hogy elválasztásuk a szennyvizekből könnyen kivitelezhető. Kutatásainkat a továbbiakban szeretnénk kiterjeszteni más rétegszilikát hordozók felé, pl. készítettünk már titánnal pillérezett magadiit katalizátorokat, de egy új szintézis eljárással hexadecil-trimetil-ammónium-bromiddal duzzasztott rétegszilikátokba (Laponit és magadiit) is szeretnénk titán-dioxidot beépíteni. Ettől az új

eljárástól azt várjuk, hogy olyan mezopórusos kompozitokat tudunk előállítani, ahol a kialakuló titán-dioxid szemcsék mennyiségét és méretét jobban tudjuk szabályozni, ezáltal hatékonyabb katalizátorokat tudunk előállítani.

A heterogén fotokatalitikus folyamatok tanulmányozásának fontos célkitűzése a látható fénnel gerjeszthető katalizátorok kifejlesztése. Titán-dioxid alapú anyagok esetén ez azt jelenti, hogy az anatóz 3,22 eV tiltott sáv szélességét csökkenteni kell, valamint a gyors elektron-lyuk rekombinációt megakadályozni. Erre a célra többféle módszert próbáltak kifejleszteni, pl. dopolás átmeneti fémekkel a titán helyettesítésére az anatóz rácsban, impregnálás nemesfémekkel, fotoérzékenyítés festék molekulákkal és az oxigén helyettesítése az anatóz rácsban N,S,F vagy C anionokkal. TiO_2 katalizátorokon N dopolással számottevő fotoaktivitás növekedés volt elérhető látható fénnel. Azonban a nitrogén beépüléséhez általában ammónia gáz atmoszférában kell a titán-dioxidot magas hőmérsékleten hosszú ideig hőkezelni. A nitrogénnel dopolt, speciális szerkezetű anatóz előállítása titán nanocsövek szintézise segítségével is elérhető, egyszerűbb eljárással. Titán nanocsöveket, tömény nátrium-hidroxid oldatban szuszpendált TiO_2 hidrotermális kezelésével lehet készíteni. A szintézis után keletkező nátrium-titanát nanocsövek nagy fajlagos felületű anyagok, melyekben a nátrium-ionok más kationokra cserélhetők. A titán nanocsövek fotokatalikusan nem aktív anyagok, azonban a nátrium-mentesítésük után keletkező hidrotitanátok 350-400°C-os hőkezeléssel kristályos anatózzá alakíthatók anélkül, hogy elveszítenék az eredeti nanocsöves szerkezetüket. Szakirodalmi adatok alapján a csöves szerkezet azért is előnyös, mert kisebb benne a töltések rekombinációja. Tapasztalataink szerint a nitrogénnel dopolt titán nanocsövek egyszerű eljárással előállíthatók úgy, hogy a hidrotermális szintézis után semlegesre mosott nátrium-titanát nanocsöveket vizes oldatban ammónium-kloriddal ioncseréljük, majd semlegesre mossuk. A szerkezetbe beépült ammónium-ionok 350-400°C hőmérsékleten eltávolíthatók a szerkezetből úgy, hogy kristályos anatóz fázis alakuljon ki, de a csöves morfológia ne sérüljön számottevően. Ha a dezammonizálást N_2 -ben végezzük a szerkezetben található ammónia mennyisége elég, hogy a szerkezeti hibahelyekre nitrogén épülhessen be. Magasabb hőmérsékletű (>500°C) hőkezelés hatására a csöves szerkezet összeomlik és kb. 20 nm nagyságú, egységes szemcseméretű anatóz nanorészecskék keletkeznek.

A megfelelő hőmérsékleten dezammonizált katalizátorok megtartják csöves morfológiájukat, kristályos anatózból épülnek fel és jellegzetes 400-500 nm közötti fényelnyelést mutatnak DR UV-Vis spektroszkópiával, enyhén sárgás színűek. (5. ábra)

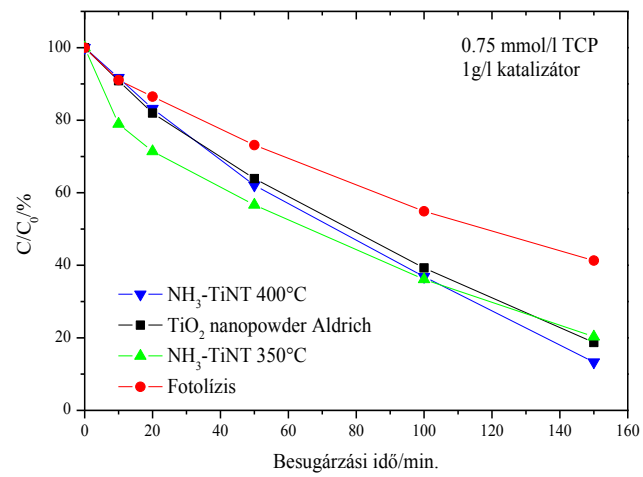


5. ábra

350°C-on dezammonizált Ti-nanocső TEM felvétele valamint a titán nanocső szintézishez felhasznált TiO₂ és az ammóniával ioncserélt majd 350/400°C-on dezammonizált, nitrogénnel dopolt Ti-nanocsövek UV-Vis spektrumai

Az előállított katalizátorokat teszteltük triklór-fenol lebontásában is, elsőként UV-A besugárzással, de a továbbiakban látható fény alkalmazását is tervezzük. Eredményeinket a 6. ábrán mutatjuk be. Megállapítottuk, hogy a kiindulási nátrium-titanát nanocsövekkel ellentétben a nitrogénnel dopolt, anatóz szerkezetű titán nanocsövek aktív fotokatalizátorok. A hőkezelés hőmérsékletének függvényében a képződő anatóz kristályok szemcsemérete eltérő, ezért fotokatalitikus aktivitásuk is különböző. A 350°C-on hőkezelt mintában a kristallitok mérete nem haladja meg a 10 nm-t ezért a kezdeti aktivitása nagyobb, mint a 400°C-on kezelt mintának. A vizsgált titán nanocső katalizátorok valamelyest hatásosabbak UV-A sugárzás mellett is, mint a szintézisükhöz alkalmazott kiindulási TiO₂ alapanyag (TiO₂ Nanopowder, Aldrich). Reményeink szerint ez az aktivitás különbség a látható fénnel besugárzott katalizátorokon nőni fog.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az OTKA támogatás révén sikerült laboratóriumunkban a fotokatalitikus kutatásokat megalapozni. A nanoszerkezetű katalizátorok előállításával, a katalitikus kísérletek infrastruktúrájának megteremtésével lehetővé tettük, hogy gyakorlati célokra alkalmas katalizátorokat is fejleszthessünk. Kutatásainkat a jövőben a lapont és egyéb rétegszilikát alapú katalizátorok továbbfejlesztésével, illetve a látható tartományú fénnel gerjeszthető anyagok kutatásával kívánjuk folytatni.



6. ábra

Nitrogénnel dopolt Ti-nanocsövek fotokatalitikus aktivitás 2,4,6 triklór-fenol lebontásában
UV-A besugárzás mellett

MELLÉKLETEK

Mesoporous Ti-MCM-41 materials as photodegradation catalysts of 2,4,6-trichlorophenol in water

A.K. Aboul-Gheit^a, S.M. Abdel-Hamid^a, S.A. Mahmoud^a,
R.A. El-Salamony^a, J. Valyon^b, M. R. Mihályi^b, Ágnes Szegedi^{b*}

(a) Egyptian Petroleum Research Institute, Naser City 11787, P. O. Box 9540. Cairo, Egypt.
e-mail: aboulgheit2000@hotmail.com

(b) Department of Microporous and Mesoporous Materials, Chemical Research Center,
Hungarian Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, H-1025 Budapest, Hungary.

Abstract

Titanium-modified MCM-41 type mesoporous silica materials were prepared by hydrothermal [Ti-MCM-41(HT)], sol-gel [Ti-MCM-41(SG)] and post-synthesis impregnation [TiO₂/MCM-41] methods. The materials were characterized and tested as photocatalysts in the oxidative degradation reaction of 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) in water applying a batch-type reactor, which was aerated, and irradiated by UV light at 254 nm wavelength. The catalysts showed high initial activity. Dissolved organic acids were detected as reaction intermediates, and CO₂, H₂O and dissolved HCl as end products. The degradation of the intermediates was slower than their formation, therefore, the concentration of the organic acids increased in the initial period of the reaction. The generated organic acids and chloride ions were found to inhibit the reaction. The Ti-MCM-41(HT) showed higher activity than the Ti-MCM-41(SG) catalyst. One of the probable reasons for this is the difference in the concentration and distribution of the active sites that determines the rates of electron (e⁻) – hole (h⁺) recombination within the photoactive species. The HT preparation was found to contain silica-bound titania in higher dispersion, while the SG preparation contained also polymerized species with Ti-O-Ti bonds. It was also found that the differences in the morphology of the catalysts had significant effect on the catalytic activity.

Keywords: Ti-MCM-41, 2,4,6-TCP, photocatalysis

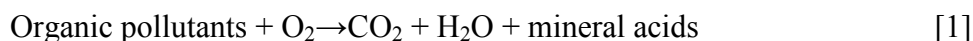
* Corresponding author: Tel.: +36 1 438 4142; fax: +36 1 325 7554.

E-mail address: szegedi@chemres.hu (Ágnes Szegedi)

1. Introduction

The mesoporous MCM-41 type materials have found great interest in the recent years as a new generation of heterogeneous catalysts [1-5]. The cylindrical, hexagonally ordered pores, the narrow pore size distribution, the large surface area and the large adsorption capacity make them promising candidates as catalysts. The pure silica MCM-41 has limited catalytic activity, however, incorporation of transition metals into its framework allows the preparation of active catalysts for many reactions, such as, oxidation of organic compounds [6-8].

The chlorinated phenols are widespread toxic pollutants, which are resistant to biodegradation and may transform to even more toxic compounds under environmental conditions [9-15]. It has been proved that a number of toxic organic water polluting compounds can be neutralized through complete destruction, often referred to as mineralization, in heterogeneous photocatalytic process [13]. The overall process can be given as



The reaction is initiated by semiconductor type catalyst activated by light. The light excites electrons from the valance band to the conduction band of the semiconductor, generating electron holes (h^+), which are able to act as oxidizing sites, and photoexcited electrons (e^-). According to the generally accepted mechanism of the oxidative photocatalytic destruction of organic water pollutants [16-19], as a first step, the e^- combines with the oxygen, dissolved in the polluted water. This reaction hinders the recombination of the light-generated e^- / h^+ pairs. The water, adsorbed molecularly or dissociatively on the semiconductor catalyst, reacts with the photogenerated h^+ holes to form highly active oxidizing agent hydroxyl radicals [16-17]. In the present work, Ti-MCM-41 materials, containing different amounts of titanium were prepared via hydrothermal, sol-gel and impregnation methods. The properties of the materials were compared in the adsorption and catalytic oxidative photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP or TCP). The formation of reaction intermediates and chloride ion product was followed to learn more about the mechanistic details of the reaction.

2. Experimental

2.1. Catalysts

Ti-MCM-41(HT), having Si to Ti ratio of 25, was synthesized by the hydrothermal method of Trong et al. [20]. The synthesis procedure involved the preparation of two solutions, which were mixed and reacted under hydrothermal conditions. The synthesis mixture had the molar composition of SiO_2 : 0.04 TiO_2 : 0.13 $(\text{C}_{16}\text{TMA})_2\text{O}$: 0.13 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 0.13 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$: 55 H_2O .

To get the first solution 25 cm³ aqueous 10 wt % tetramethylammoniumhydroxide solution in 25 cm³ water was reacted with 22 cm³ tetraethyl orthosilicate (TEOS) under stirring, until homogeneous sol was obtained. Then 1.2 cm³ tetraisopropyl titanate $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$, dissolved in 10 cm³ 2-propanol was slowly injected to the stirred sol. The second solution was prepared by mixing 4.2 cm³ 25 wt % NH_4OH with 9.75 g hexadecyltrimethylammonium bromide ($\text{C}_{16}\text{TMABr}$), dissolved in 15 cm³ abs. ethanol. The two solutions were mixed under stirring. The pH was adjusted by diluted sulfuric acid to 11.5, and the homogeneous mixture was maintained at 373 K for 72 h in an autoclave. The obtained solid was washed with distilled water and dried at 333 K. The $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ template was removed from the solid by heating it up to 813 K in air at a rate of 1 K/min and keeping this temperature for 5 hours.

The Ti-MCM-41(SG) material was prepared with Ti to Si ratio of 10. The room-temperature sol-gel method of Galacho and Carrot [21] was applied. Tetraethylorthotitanate ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) was used as titanium source. The molar composition of the synthesis mixture was 1 TEOS: 0.1 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: 0.16 $\text{C}_{16}\text{TMABr}$: 3 NH_3 : 160 H_2O : 3.9 EtOH . The suspension of the mixed components was stirred for 2 h and aged overnight at room temperature. The formed precipitate was separated, washed with distilled water until the pH of the washing water remained unchanged, and dried at 313 K. The template was removed from the solid as described above.

The third type of titania-containing MCM-41 sample was obtained by impregnating pure silica MCM-41, prepared by the sol-gel method, with $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. 1.5 g of MCM-41 material was suspended in 100 ml 2-propanol and 1.3 g of $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ was added to the suspension. The solvent was allowed to evaporate at ambient temperature. The solid residue was dried in air at 383 K for 1 h, heated up to 725 K at a rate of 2 K/min, and kept at this temperature for 3 h. The obtained material, containing 20 wt % TiO_2 , was denoted to $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$.

2.2. Catalyst characterization

The X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the catalysts were recorded by a Philips PW 1810/1870 diffractometer, applying monochromated CuK_α radiation (40 kV, 35 mA).

Isotherms of nitrogen physisorption were determined at 77 K using Quantachrom NovaWin2 Automated Gas Adsorption Instrument. The pore size distribution (PSD) of the solid preparations was calculated from the adsorption isotherms according to the BJH approximation [22].

A MORGAGNI 268D microscope (100 kV; W filament; point-resolution = 0.5 nm) was used to record the transmission electron microscopic (TEM) image of the catalysts.

Diffuse reflectance spectra in the ultra violet-visible region (DR UV-Vis spectra) were used to get information about the electronic state and coordination of titanium in the titanosilicates [23]. The spectra were recorded under ambient conditions using a Jasco V570 spectrophotometer equipped with an integrating sphere. Barium sulfate was used as reference material.

FT-IR measurements were carried out by a Nicolet Compact 400 spectrometer, applying the self-supported wafer technique, to obtain spectra from adsorption of pyridine (Py) at 0.07 kPa Py pressure at room temperature. Before Py adsorption, the catalyst wafer was dehydrated in high vacuum at 300°C. The spectra were normalized to 5 mg/cm² wafer “thickness”.

A BioRad (Digilab) spectrometer was used to record the FT-Raman spectra of the catalysts. It was equipped with Nd:YAG laser, emitting an excitation radiation of 1064 nm wavelength, and with a germanium detector, cooled by liquid nitrogen. Spectra were obtained by the co-addition of 512 individual spectra, each collected at 500 mW laser power and 4 cm⁻¹ resolution.

The titanium oxide content of the samples was determined by Shimadzu EDX 720 energy dispersive X-ray spectrometer. Mechanical mixtures of anatase and silica MCM-41 were used to record a calibration curve for the quantitative X-ray analysis.

2.3. Photocatalytic measurements

A batch type cylindrical photochemical quartz reactor was used, having a UV tube, cooled by circulating water, along the axis of the reactor cylinder. The diameter of the reactor cylinder was about 6 cm and it received about 500 cm³ reaction mixture. The oxidative degradation of 2,4,6-TCP in water was studied while the water-catalyst suspension was stirred with a

magnetic stirrer, irradiated by a 6-Watt UV lamp at 254 nm wavelength, and aerated using a bubble distributor and an air input of 100 cm³/min. The initial concentration of 2,4,6-TCP was 100 ppm. The catalyst concentration was 0.2 g/l.

At certain time intervals 5 cm³ aliquote was taken from the reactor, filtered and the filtrate was analyzed for chloride and acetate ions by ion chromatography. The TCP and other intermediate contents were determined by Varian Diode Array HPLC apparatus, using Hypersil C18 inverse phase column and 60-40 % acetonitrile-water mobile phase.

3. Results and discussion

3.1. Textural characterization

The XRD patterns and nitrogen adsorption isotherms of the catalysts, shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively, is similar to those, usually reported for ordered, hexagonal MCM-41 materials. The compositions and textural characteristics of the catalysts are summarized in Table 1.

The full width at half maximum (FWHM) of the (100) XRD reflection reflects the long-range order of the titanium-containing MCM-41 catalysts. Transition metal substituted catalysts are generally more disordered than pure silica MCM-41, due to the less flexible O-Me-O angle than the O-Si-O angle. It can be also observed that the higher the transition metal incorporation, the higher the structure disorder. However, in our case the structure ordering seems to depend rather on the applied preparation method than on the total Ti-content of the sample (Table 1). In spite of its lower titanium content Ti-MCM-41(HT) exhibits a broader (100) reflection than the Ti-MCM-41(SG) sample. The relatively narrow (100) reflection of latter sample indicate a well-ordered hexagonal structure (Fig. 1A). The structural regularity of the TiO₂/MCM-41 sample is intermediate between the ordered SG and the less-ordered HT preparations. Reflections of anatase were only observed in the XRD pattern of this sample (Fig. 1B). The average particle size of the anatase phase, determined by the Debye-Scherrer method, was 35 nm.

The N₂ adsorption/desorption isotherms are reversible and exhibit a pore-filling step between 0.25-0.35 relative pressure (Fig. 2). Among the studied samples the Ti-MCM-41(SG) sample has the highest pore volume and surface area. The isotherm of this SG prepared sample shows the steepest step of capillary condensation that corresponds to the narrowest PSD. The PSD curves determined by the BJH method (not shown) are in harmony with the properties,

revealed by the XRD data, i.e., the pore sizes of Ti-MCM-41(SG) sample are more uniform than that of Ti-MCM-41(HT) sample.

The TEM micrographs show that the morphology of the Ti-MCM-41(HT) and Ti-MCM-41(SG) samples are very much different (Fig. 3). The HT material consists of agglomerated 50-100 nm size particles, having irregular shapes (Fig. 3A). In contrast, the SG preparation comprises of uniform spherical particles, having 200-500 nm diameter. Within the spherical particles a well-ordered parallel channel system can be discerned (Fig. 3B). The sample, prepared by impregnation contains two separate phases: Silica MCM-41 with spherical morphology and finely dispersed anatase. The small anatase particles are either bound to the outer surface of the spheres (Fig. 3C), or form separate larger agglomerates (Fig. 3D). The anatase crystallites, observed, were smaller than about 10 nm size, i.e., much smaller than the size deduced from the XRD measurements.

3.2. Spectroscopic results

The DR UV-Vis spectra of the catalyst preparations and anatase were compared (Fig. 4). The characteristic absorption band of anatase is at 330 nm (Fig. 4d). When the anatase phase is finely dispersed, as in the $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ sample, the absorption band appears at shorter wavelength. This can be due to quantum size effect of nanoscaled particles or interface interactions, or the combination thereof [24]. The pronounced absorption band of the Ti-MCM-41(HT) catalyst at about 270 nm suggests the presence of higher amount of isolated Ti atoms in penta- or hexacoordinated environment. These coordination states are common when titanium is surrounded by oxygen atoms and water molecules [23]. The absorption edge of the Ti-MCM-41(SG) sample appears slightly shifted to higher wavelength, substantiating that the absorbing species have -Ti-O-Ti- bonds [21]. Hydrolysis of the $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ during the SG synthesis and partial polymerization of the hydrolysis product can give such species. The relatively high titanium content of the SG synthesis mixture and the ambient temperature of the synthesis facilitate the formation of the mentioned polymeric species and hinder titanium incorporation into the silica framework.

The incorporation of Ti in the silica framework generated Lewis and Brønsted acid surface sites. The species, obtained from adsorption of Py, were studied by infrared spectroscopy to get information about the amount and nature of these sites in the Ti-containing MCM-41 catalysts. The 8a, 8b, 19a, and 19b ring vibrations (ν_{CCN}) of Py, which can be physisorbed or

H-bonded (HPy), coordinated to Lewis acid sites (LPy) or protonated on Brønsted acid sites (BPy), give absorption bands in the 1700-1400 cm^{-1} frequency region (Fig. 5A). The bands at about 1607 (ν_{8a}), and 1448 cm^{-1} (ν_{19b}) are assigned to LPy. The protonated Py coordinated to the conjugated base of the solid Brønsted acid (BPy), gives band 1545 cm^{-1} (ν_{19b}). The weak band at 1446 cm^{-1} appearing as a shoulder of the 1448- cm^{-1} band stems from the ν_{19b} vibration of physisorbed Py. The surface silanol groups of the MCM-41 are possible sites of this weak physisorption. The ν_{19a} vibration of any surface bound Py species can give absorption band at 1490- cm^{-1} . The assignment of the 1598- cm^{-1} band to a specific adsorbed Py species is also dubious. The ν_{8a} , ν_{8b} , and the ν_{19b} vibration of LPy, as well as, the ν_{19b} vibration of HPy can give absorption band at about this frequency. If both kinds of acid sites are present in the sample, due to possible overlapping of the ν_{CCN} bands, the ν_{19a} vibrations at about 1450 and 1545 cm^{-1} are diagnostic for the presence of Lewis and Brønsted acid adsorption sites, respectively. Parallel to the weak 1545- cm^{-1} the band of the ν_{8a} , ν_{8b} , and the ν_{19b} vibration of BPy can be discerned in the 1650-1630 cm^{-1} region. Above band assignment is based on ref. [25], and the references therein.

According to Kataoka and Dumesic [26] Ti-O-Si bridges may generate Brønsted acid sites, if the Ti atoms are in pentahedral/octahedral coordination and hydroxyl groups or water molecules are in their coordination sphere. The dehydrated Ti-containing MCM-41 samples did not show significant Brønsted acidity, only Ti-MCM-41(HT) has weak Brønsted acidic character (Fig. 5A). In absence of coordinated water or hydroxyl groups the Ti-O-Si species behave as Lewis acid sites. The intensity of the LPy bands is related to the concentration of the Ti-O-Si bonds. In the $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ sample such bonds can be formed in the reaction between the hydrolysis product of the Ti precursor, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, and the silanol groups of the MCM-41 surface. The relatively low LPy concentration suggests that only a small fraction of the Ti could participate in this reaction. The results of FT-Raman spectroscopic measurements show that most of the titanium is present in the form of microcrystalline anatase (Fig. 5 B).

In contrast, the Ti-MCM-41(HT) sample, having the lowest Ti content among the studied catalysts, shows the highest Lewis site concentration. The extensive incorporation of the Ti into the silica surface is either the consequence or the reason of the found disordered MCM-41 structure of this preparation.

In every aspect, such as the Ti content, the extent of Ti incorporation into the silica framework, and the regularity of the MCM-41 structure, the SG preparation has intermediate characteristics between the two other samples.

3.3. Adsorption and photocatalytic decomposition of 2,4,6-TCP

The photocatalytic and non-catalytic photolytic degradation of 2,4,6-TCP in an aqueous solution was determined as function of the irradiation time (Fig. 6).

The photolytic conversion attained 80 % in about 120 min. It was much faster in the presence of catalyst, i.e., total photocatalytic TCP elimination was achieved over the Ti-MCM-41(HT) and the TiO₂/MCM-41 catalysts in about 60 min. In the presence of Ti-MCM-41(SG) catalyst the TCP concentration of the solution rapidly dropped by about 70 % but, further on, it showed only a very slow linear decrease (Fig. 6). When the experiment was finished after 120 min irradiation time there remained a residual TCP concentration of about 25 ppm.

The heterogeneous catalytic conversion of the water pollutant was preceded by its adsorption on the catalyst surface. Thus, the found activity differences may come, at least in part, from the different adsorption behaviors of the catalyst preparations. The TCP adsorption could be measured under the conditions of the photocatalytic reaction in absence of irradiation. The catalyst and the TCP polluted water were contacted and the TCP concentration of the water was followed. The concentration decrease was plotted as a function of time (Fig. 7). The Ti-MCM-41(HT) and TiO₂/MCM-41 samples showed much higher adsorption capacity than Ti-MCM-41(SG), however, comparing the initial rates of adsorption, the SG preparation proved to be the fastest adsorbent.

3.3. Kinetic studies

It was shown above that the chemical environment of the Ti in the MCM-41 material and the photocatalytic activity of the material depends on the preparation method of the material. The relation between the structural and kinetic parameters can give information about the reasons of the found activity differences.

The heterogeneous catalytic photooxidation kinetics is generally described by the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model [27-36]. In this model, the reaction rate (r) is assumed to be proportional with the coverage of the active surface sites by the organic reactant. The proportionality factor is the reaction rate constant (k). It is generally assumed that the

adsorption is fast relative to the photocatalytic transformation and, therefore, the surface coverage can be taken as equal with the equilibrium adsorption coverage (θ). The relationship between the θ and the reactant concentration (C) is expressed by the Langmuir equation of the adsorption isotherm. The rate of reaction is given as

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

where K is the equilibrium adsorption coefficient. When C is very small the Langmuir rate equation approaches the Henry equation and eq. (2) simplifies to the first order rate equation:

$$r = k C \quad (3)$$

It is often found that the photocatalytic kinetics can be fitted by L-H rate form, however, it was pointed out by Ollis [34, 35] that the very same rate form applies for different mechanisms. Depending on the mechanistic picture k , and K are obtained as apparent coefficients (k_{app} and K_{app}) that may include the rate constants of the assumed elementary sequential adsorption reaction and desorption process as well as the irradiation intensity.

If the reaction proceeds according to first order kinetics the plot of $\ln(C_0/C)$ vs. t must start from the origin, because at $t = 0$ $C = C_0$. If $KC \ll 1$ the plot is linear and the apparent rate constant (k_{app}) can be determined from the slope of the line.

The time dependent photocatalytic conversion of 2,4,6-TCP over the Ti-containing MCM-41 catalysts of this study was presented as $\ln(C_0/C)$ vs. t plots in Fig. 8. After about a 5-min transient period the process corresponds to the first order kinetics. The k_{app} values calculated from the slopes of the $\ln(C_0/C)$ vs. t plots are given in Table 2. The plot was given also for the Ti-MCM-41(SG) catalyst. However, this plot is not conclusive about the reaction order because this catalyst was virtually inactive after the initial transient period. The $C_0 - C$ vs. t representation of the data was also linear.

Most probably the transient period is caused by the parallel disappearance of the reactant from the solution due to adsorption and photocatalytic conversion. Interestingly, this transient period is only about 5 min (Fig. 8) while the adsorption equilibrium was found to establish in more than 80 min (Fig. 7). These results are in accordance with the suggestion [34, 35] that the active sites, formed during irradiation, are not the same as the sites of adsorption in absence of irradiation.

The rapid photocatalytic reaction may cause that no adsorption equilibrium can be established between the solution and the active sites. This can happen due to either non-chemical or to chemical reasons [34, 35]. Because the adsorption process have to balance desorption and reaction processes, both eliminating adsorbed reactant molecules, the coverage can be lower

than the equilibrium coverage during the reaction. This is a kinetic reason, which removes the system from being in adsorption equilibrium. Instead of the slow step approximation the pseudo steady state approach was used to treat this kinetic case. Nevertheless, the deduced rate equation has the form of that of eq. 2 [34, 35].

The rate-governing mass transport is a well known non chemical reason that can prevent the adsorption equilibrium to be established in a reacting system. In the well-mixed batch reactor of the present study the transport in the solution to the catalyst particles is facilitated by vigorous stirring and O₂ bubbling. However, the diffusion within the MCM-41 mesopores can appear as the rate-limiting step, reducing the catalyst efficiency. The catalyst efficiency, $\eta_d = \text{th}\phi/\phi$, is function of the Thiele modulus, ϕ . If the diffusion resistance is high ($\phi > 3$) $\eta_d \approx 1/\phi$, and the effective rate constant of a first order reaction can be given as

$$k_{eff} = k\eta_d \approx \frac{1}{l_d} \sqrt{\frac{D}{kC}} \quad (4)$$

where l_d is the characteristic size of the catalyst particle, D is the diffusion coefficient and k is the reaction rate constant. If the reaction is rate limited by the diffusion mass transport, eq. 3 must be written as $r = k_{eff}C$. Considering that the same reaction conditions were applied with all the three catalysts the reaction rate depends on D and l_d , i. e., on the pore and the particle radius, respectively. The MCM-41 materials are characterized by regular and uniform mesopore structure. It is a matter of fact that the different catalyst preparations contain mesopores of about the same pore radius (Table 1). However, the particle size of the HT and the SG preparations are significantly different (Fig 3). The Ti-MCM-41 (HT) and the TiO₂/MCM-41 catalysts contain 300 to 500 nm size aggregates of 10 to 20 nm size MCM-41 particles. In contrast, the Ti-MCM-41(SG) catalyst comprises of MCM-41 material, having 500-1000 nm size compact spherical particles. The particle size limits the reactant supply into the inner volume of the particles. Therefore, large particles of the Ti-MCM-41(SG) are the less effective. The photon supply poses another limitation to the activity of the internal volumes of the particles and particle aggregates. The rate constant includes the concentration of active sites. The active sites are generated by photon absorption. The light intensity decreases exponentially with the penetration depth within the catalyst particle according to the Lambert-Beer law. Again, the internal volume of the largest compact spherical Ti-MCM-41(SG) particles and their agglomerates receive the lowest photon flux.

3.4. Reaction intermediates in the photodecomposition of 2,4,6-TCP

Fig. 9. A-C shows the formation and decay of intermediate products as a function of UV irradiation time in the presence of the catalysts. The four intermediates that could be detected by HPLC analysis were hydroxylated products of TCP degradation, namely dihydroxytrichlorobenzene (DHTCB), trihydroxydichlorobenzene (THDCB), 3,5-dichlorocatechol (3,5-DCC) and 2,6-dichlorobenzoquinone (2,6-DCBQ). In the case of Ti-MCM-41(HT) sample (Fig. 9 A), dihydroxytrichlorobenzene (DHTCB) appears after 5 min. irradiation and declines gradually until it completely disappears at 55 min. 3,5-DCC and 2,6-DCBQ can be observed also from the beginning of the reaction, but in higher concentration than the former one. According to the consecutive formation of the intermediates as a function of irradiation time, trihydroxydichlorobenzene (THDCB) appears with a maximum of 2.2 ppm at 20 min. irradiation time then completely disappears at 25 min. The sequence and concentration relations of intermediate product confirm that TCP decomposition on titania modified MCM-41 catalysts proceeds with the mechanism given by Scheme 1 [10]. The primary reactions steps are (i) the hydroxylation of the aromatic ring, (ii) the substitution of chlorine by OH group and (iii) oxidation of chlorinated hydroquinone to quinone.

The same type of intermediates could be detected during photodegradation of TCP on TiO₂/MCM-41 sample (Fig. 9 B), however the concentration of intermediates are higher. This observation is in accordance with the slightly lower degradation activity of this sample, resulting in the slower decay of the intermediates.

On the other hand, it was found that the formation of cyclic intermediate products is restricted on the less active Ti-MCM-41(SG) catalyst (Fig. 9. C). Only formation of 2,6-DCBQ and benzoquinone (BQ) could be observed in very low concentration. This phenomena can be explained either by the low conversion of TCP on this sample, presuming that the initial decrease of TCP concentration is due only to adsorption. It seems more probable that the reactant and the intermediates reside in the catalyst particle for long enough that virtually all the consecutive oxidation steps should be accomplished before any product can appear in the solution. The latter is confirmed by the formation of high amount of organic acids and chloride ions over this catalyst (see Fig. 10).

Formation of organic acids could be observed in significant amounts over all the catalysts, which implies that cyclic products formed in low amounts rapidly degraded to organic acids (Fig. 10 A). These acids are maleic acid, oxalic acid, acetic acid and formic acid. Antonaraki et al. [37] have found that these compounds are the easiest to be formed via irradiation of 0,001 mol/l

TCP with $\lambda < 320$ nm UV light. The amount of organic acids formed during the photocatalytic degradation of TCP on Ti-MCM-41(SG) is higher than those formed on the other two catalysts, indicating that the degradation of these acids can be considered as the rate determining step of the oxidative mineralization (Fig. 10. A). In the initial period of the reaction the Cl^- ion concentration of the TCP solution is somewhat higher above the Ti-MCM-41(SG) than above Ti-MCM-41(HT) catalyst (Fig. 10. B). Assuming adsorption equilibrium this infers that the Ti-MCM-41(SG) catalyst has higher Cl^- coverage. The adsorbed Cl^- can inhibit the photocatalytic conversion and thereby can also contribute to the inferior photocatalytic properties of the Ti-MCM-41(SG) catalyst.

Fig. 11 shows the mineralization of TCP as a function of irradiation time. Using Ti-MCM-41(HT) and $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ the CO_2 yield is continuously increasing with time, whereas on Ti-MCM-41(SG) catalyst, the formation of CO_2 almost stops beyond 35 min. of irradiation. While the Cl^- ion concentration of the solution above the Ti-MCM-41(HT) catalyst is virtually constant in the period between 30 and 50 min, the conversion to CO_2 continuously increases, the mineralization becomes complete in about 100 min. This suggests that the rate constant of the reaction, wherein the chloride containing compounds are converted to organic acids is much higher, than the rate constant of the acid destruction reaction.

In summary, analysis of the type and the appearance sequence of the detectable intermediates in the photocatalytic decomposition of TCP over titanium containing mesoporous silicates are in harmony with the mechanistic picture that proceeds via hydroxyl radicals. It was pointed out that mass transport limitation in the mesopore system of the MCM-41 material can be with significant influence on the photocatalytic selectivity and on the catalyst efficiency.

Conclusion

Irrespective of the more favorable textural properties of Ti-MCM-41(SG) catalyst compared to that of Ti-MCM-41(HT) and $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ sample, it was found that the activity of 2,4,6-TCP photodegradation is higher on the former one. This indicates that probably separated penta or octahedrally coordinated titanium species can be considered as catalytically active sites in this reaction and the amount, the mode of titanium incorporation, the accessibility of these active sites in the channel system of MCM-41 strongly influences the catalytic activity.

Nevertheless, faster Cl^- ion photo removal from chlorophenols can act as an inhibitor by adsorption on the catalyst surface. Furthermore, organic acids accumulation as final photodegradation products can also play the same role.

Acknowledgement

Financial support by the Hungarian Research Fund, OTKA (grant F 61972) and the Egyptian Hungarian Inter-academic Exchange Agreement are greatly acknowledged. The authors also thank Prof. Dénes Kalló for the useful discussions.

References

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [2] X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075–2090.
- [3] S. Biz, M.L. Occelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 207–329.
- [4] D.T. On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: Gen.* 222 (2001) 299–357.
- [5] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1–45.
- [6] S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya, *Chemical Engineering Journal* 139(3) (2007) 575–588.
- [7] G.D. Mihai, V. Meynen, E. Beyers, M. Mertens, N. Bilba, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 109–118.
- [8] A. Corma, *Chem. Rev.* 97(6) (1997) 2373–2419.
- [9] L.H. Keith, W.A. Telliard, *Environ. Sci. Technol.* 13(4) (1979) 416–424.
- [10] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 219–256.
- [11] J. Paasivirta, *Water Sci. Technol.* 20 (1988) 119–128.
- [12] J. Paasivirta, K. Heinola, T. Humpi, A. Karjalainen, J. Knuutinen, K. Mantykoski, R. Pauku, T. Piilola, K. Surma-Aho, J. Tarhanen, L. Welling, H. Vihonen, J. Sarkka, *Chemosphere* 14 (1985) 469–491.
- [13] S.K. Mukerjee, *Indian J. Agr. Chem.* 18 (1985) 1–12.
- [14] A. Svenson, L.-O. Kjeller, C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 900.
- [15] K.C.M. Ree, E.H.G. Evers, M.V.D. Berg, *Toxicol. Environ. Chem.* 17(3) (1988) 171–195.
- [16] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates Jr., *Chemical Reviews* 95 (1995) 735–758.
- [17] R.F.P. Nogueira, W. Jardim, *Química Nova* 21 (1) (1998), 69–72.
- [18] R.L. Ziolli, W. Jardim, *Química Nova* 21 (3) (1998), 319–325.

[19] D.D. Dionysiou, A.P. Khodadoust, A.M. Kern, M.T. Suidan, I. Budin, J.-M. Laîné., *Applied Catalysis B: Env.* 24 (2000), 139–155.

[20] D. Trong On, M. P. Kapoor, P. N. Joshi, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, *Catalysis Letters*, 44 (1997) 171-176.

[21] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrot, P.J.M. Carrot, *Micropor. Mesopor. Mat.* 100 (2007) 312-321.

[22] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), 373-380.

[23] X. Gao, I.E. Wachs, *Catal.Today* 51 (1999) 233-254.

[24] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.

[25] M. Akçay, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 156–160.

[26] T. Kataoka, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66-79.

[27] D.F. Ollis, *Env. Sci. Technol.* 19 (1985) 480.

[28] S. Yamazaki, S. Tanaka, H. Tsukamoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 121 (1999) 55-61.

[29] J. Cunningham, P. Sedláč, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 77 (1994) 255-263.

[30] A. Mills, S. Morris, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 71 (1993) 75-83.

[31] G. P. Lepore, B. C. Pant, C. H. Langford, *Can. J. Chem.* 71(12) (1993) 2051-2059.

[32] H. Al-Akabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox and R. B. Draper, *Langmuir* 5 (1989) 250-255.

[33] R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6853-6854.

[34] D.F. Ollis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2439-2444.

[35] D. F. Ollis, *Topics in Catalysis* 35 (2005) 217-223.

[36] D. Murzin, *React. Kinet Catal. Lett.* 89(2), (2006) 277-284.

[37] S. Antonaraki, E. Androulaki, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 191-197.

Table 1. Chemical composition and textural characteristics of titanium modified MCM-41 samples

Sample	TiO ₂ content wt%	a ₀ ^a nm	BET surface area, m ² g ⁻¹	Pore volume cm ³ g ⁻¹	Pore diameter ^b nm
Ti-MCM-41(HT)	5.0	4.05	835	0.98	2.59
Ti-MCM-41(SG)	11.1	3.95	1000	1.1	2.46
TiO ₂ /MCM-41	20.5	4.14	887	1.0	2.35

^aUnit cell parameter (calculated from $a_0 = 2d_{100}(3)^{-1/2}$), ^bThe most frequent pore diameter, calculated by the BJH method from the desorption branch of the N₂ adsorption isotherm.

Table 2. The calculated apparent rate constant (k_{app}) values from the slope of the $\ln(C_0/C)$ vs, t plots.

Sample	k_{app} , min ⁻¹
Ti-MCM-41(HT)	0.0543
Ti-MCM-41(SG)	0.0038
TiO ₂ /MCM-41	0.0454

Figures

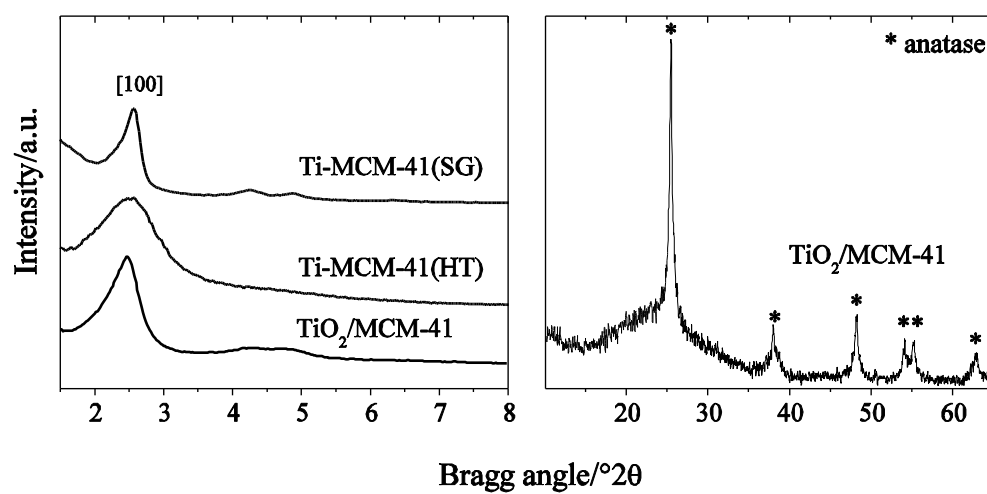


Fig. 1

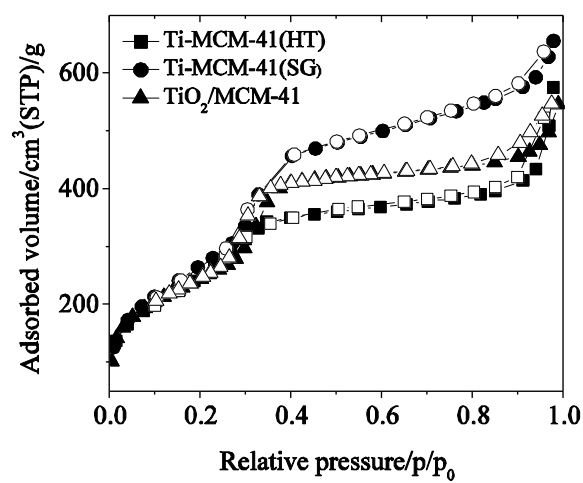


Fig.2

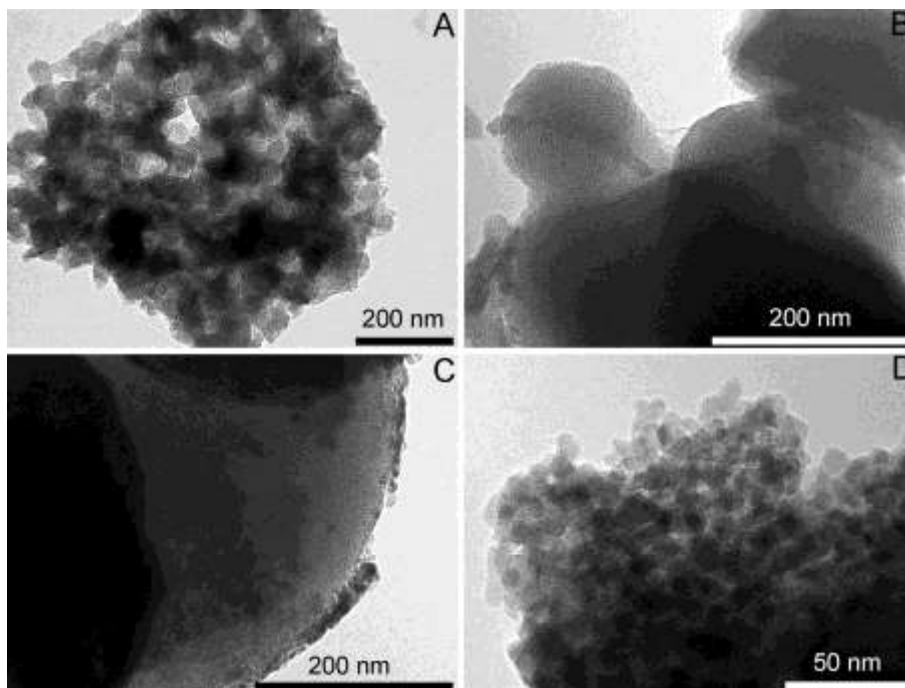


Fig.3

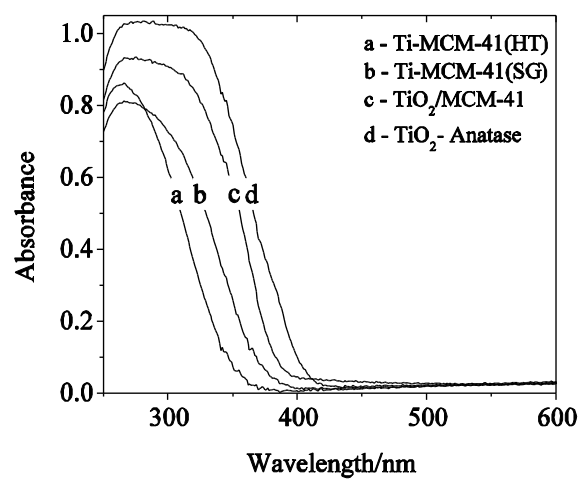


Fig. 4

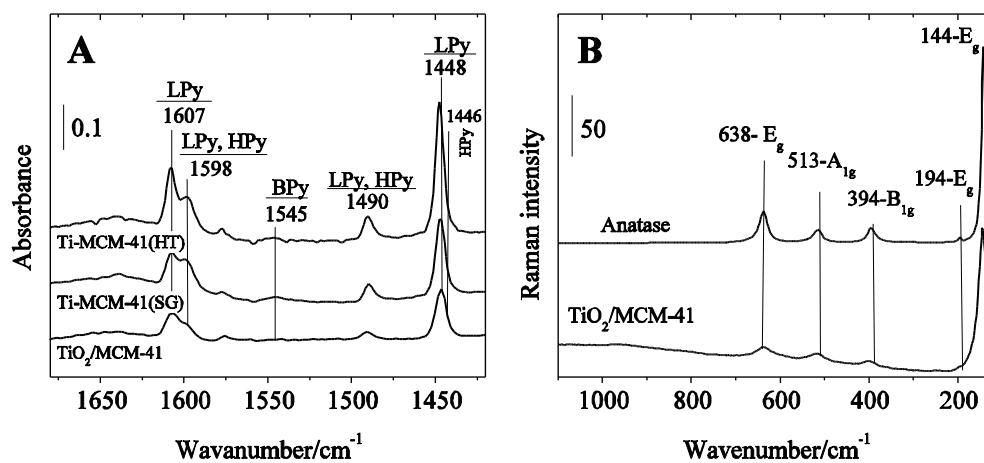


Fig. 5

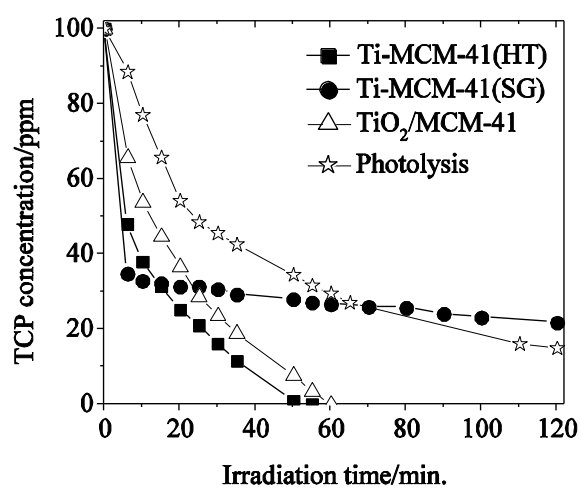


Fig. 6

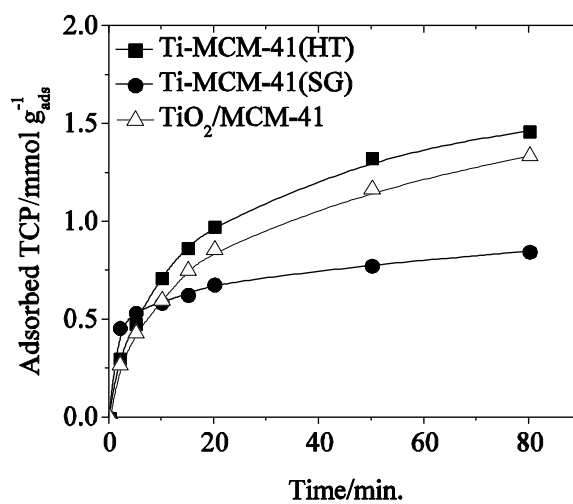


Fig. 7

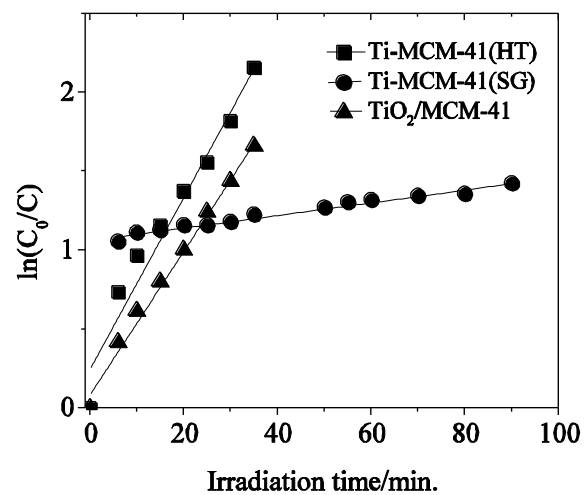


Fig. 8

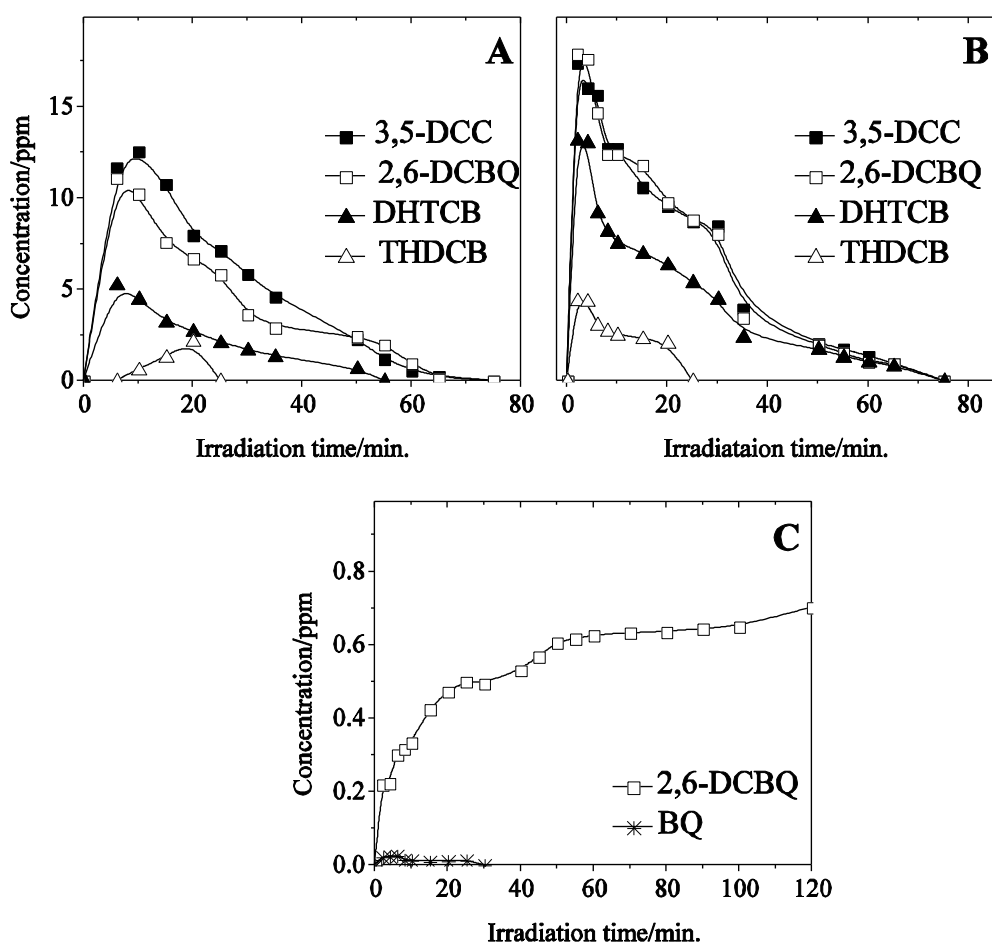
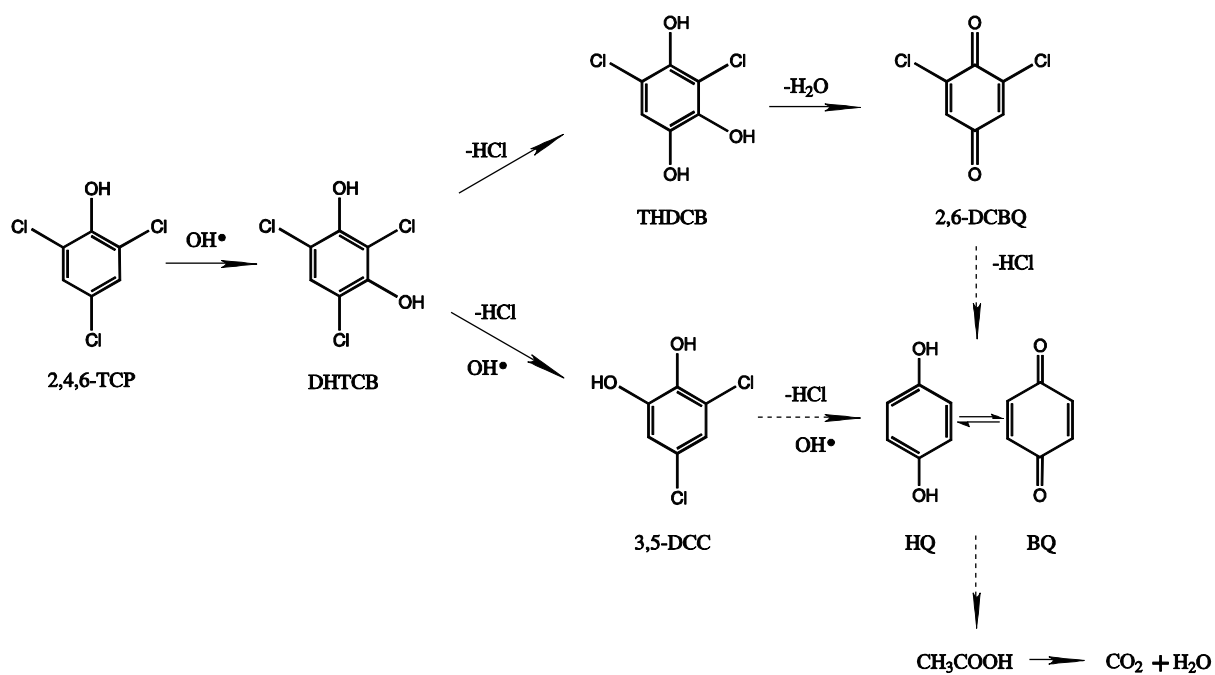


Fig. 9



Scheme 1

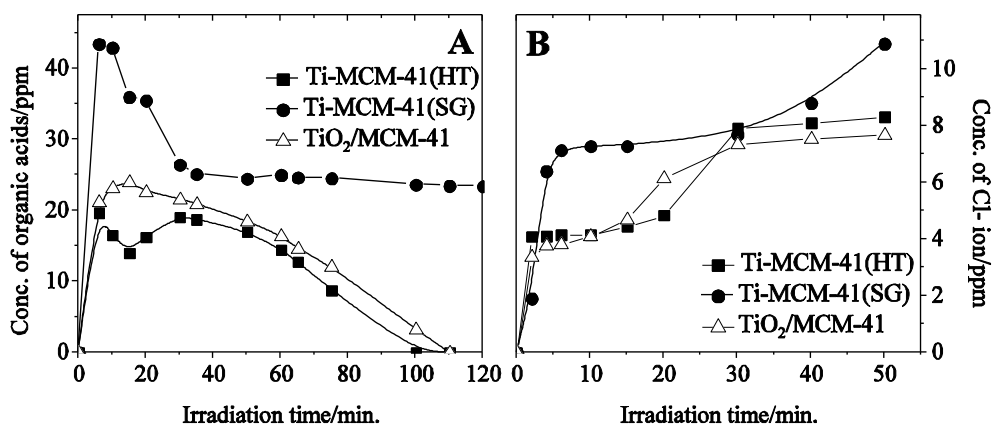


Fig. 10

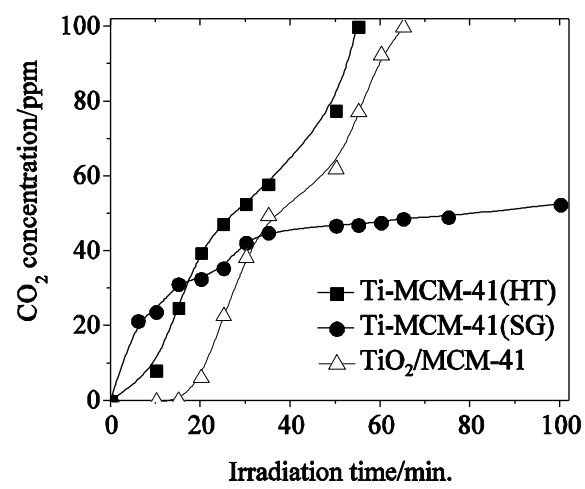


Fig. 11

Figure captions

Fig. 1. XRD patterns of titanium-modified MCM-41 materials.

Fig. 2. TEM images of titanium-modified MCM-41 materials: (A) Ti-MCM-41(HT), (B) Ti-MCM-41(SG), (C, D) TiO₂/MCM-41

Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms of titanium-modified MCM-41 materials

Fig. 4. UV-Vis spectra of titanium-modified MCM-41 compared to anatase

Fig. 5. FT-IR and Raman spectra of titanium-modified MCM-41 materials

Fig. 5. The (A) FT-IR spectra of Py, adsorbed on Ti-modified MCM-41 materials and (B) the Raman spectra of anatase and the titania, bound to MCM-41 material.

Fig. 6. Photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP on titanium modified MCM-41 catalysts. An aqueous solution, containing 100 ppm 2,4,6-TCP was irradiated by a 6-Watt UV lamp at 254 nm wavelength at a catalyst concentration of 0.2 g /liter.

Fig 7. The drop of 2,4,6-TCP concentration as a function of time under the conditions of the photocatalytic reaction (see the legend of Fig. 6), but in absence of any irradiation.

Fig. 8. $\ln(C_0/C)$ vs. irradiation time plots of Ti-MCM-41 materials

Fig. 9. Formation of dihydroxytrichlorobenzene (DHTCB), 3,5-dichlorocatechol (3,5-DCC), trihydroxydichlorobenzene (THDC), 2,6-dichlorobenzoquinone (2,6-DCBQ) and benzoquinone (BQ) intermediates during the photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP in the presence Ti-MCM-41(HT) catalyst (A), TiO₂/MCM-41 (B) and MCM-41(SG) catalyst (C).

Fig. 10. Formation of organic acids (A) and chloride ions (B) during the photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP in the presence of titanium modified MCM-41 catalysts.

Fig. 11. Formation of carbon-dioxide during the photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP in the presence of Ti-MCM-41 catalysts.

Scheme 1. Proposed schematic photocatalytic degradation mechanism of 2,4,6-TCP on Ti-MCM-41 materials.

Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by titania pillared layered silicates

Agnes Szegedi^{*a}, Robert Barthos^a, József Valyon^a

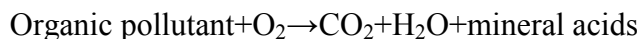
a: Institute of Nanochemistry and Catalysis, Chemical Research Center of Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

Summary : Different amounts of TiO₂ were introduced into a hectorite type laponite material by a conventional pillaring process applying titanium polyoxocations. TiO₂ pillars were formed as finely dispersed anatase nanoparticles between the laponite layers. XRD and TEM investigations supported that the layered structure became partially disordered. UV-Vis spectra showed that titania-pillared clays had an absorption band, red shifted relative to the characteristic 330 nm absorption band of anatase. The titania pillared laponite materials, and also their iron doped varieties proved to be active catalysts in the heterogeneous photocatalytic degradation of 2,4,6-TCP in water.

Keywords : TiO₂-PILC; Laponite, Photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol;

Introduction

Phenols and their chlorinated derivatives, such as the 2,4,6-trichlorophenol (TCP) are among the most abundant toxic environmental pollutants. Chlorophenols are highly resistant to biodegradation and can be transformed to more toxic compounds under environmental conditions [1]. TCP is commonly used as a wood preservative agent, pesticide, insecticide and can come from effluents of the petrochemical industry or waste water treatment process. A developing procedure for the mineralization of the phenolic compounds is their heterogeneous photocatalytic degradation. The overall mineralization process can be summarized by the following reaction:



The most active heterogeneous photocatalysts proved to be semiconductors, such as TiO₂ and ZnO, due to their high photosensitivity, non-toxic nature, large band gap and sufficient chemical and mechanical stability. The effectiveness of titania photocatalysts can be improved by controlling their surface boundary properties, e.g. by stabilizing titania nanoclusters on high surface area supports.

Pillared interlayered clays (PILCs) are unique, two dimensional layered materials prepared by exchanging the charge compensating cations between the clay layers with larger inorganic hydroxyl metal cations followed by dehydration and dehydroxylation. The formed stable metal oxide clusters acting as pillars keep the silicate layers separated and create interlayer spacing of molecular dimensions. When a titania precursor is used as a pillaring agent, the resulting TiO₂-PILC materials have favorable catalytic properties.

They possess high thermal and hydrothermal stability, large pore sizes that allow further incorporation of catalytically active species, (e.g. other transition metals). Moreover, the intercalation of TiO₂ between silica layers is an effective way of increasing the surface area and acidity of the TiO₂.

This paper focuses on the preparation, characterization and investigation of the photocatalytic behavior of titania pillared laponite (hectorite) materials in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol.

Experimental

*** Corresponding author**

E-mail : szegedi@chemres.hu

Phone/fax : +36 14384142

TiO₂-PILC materials were prepared by the established procedure of Yang and Sterte [2, 3]. The starting clay was a hectorite type laponite (Laponite XLG, Rockwood). The pillaring agent, a solution of Ti-polycations, was made by adding 11/22 ml TiCl₄ to 37/74 ml of 2N HCl and diluting with 74/148 ml of distilled water. These solutions were added dropwise to 10 g laponite samples dispersed in 2,5 L water to achieve 10/ 20 mmol Ti/g clay. The resulting gel products were aged for 18 hours, separated by centrifugation and washed chloride free with distilled water. Samples were dried at 120°C for 12 h and calcined at 350 and 500°C for 12 h in air.

Iron-exchanged varieties of the of TiO₂-Laponites were prepared by using a conventional ion-exchange procedure, applying fresh 0,1 N Fe(NO₃)₃ solution three times, than washing the samples neutral. Heat treatment of the dried samples was carried out at 400°C for 6 h.

The chemical composition of the samples were measured by atomic absorption spectroscopy, the prepared materials were characterized by XRD (Philips PW 1810/1870 diffractometer), DR UV-Vis (Jasco V-570, equipped with an integrating sphere) and FT-IR spectroscopy by the self supported wafer technique applying pyridine as a probe molecule (Nicolet Compact 400). Textural properties were investigated by TEM (MORGAGNI 268D) and by nitrogen physisorption measurements at 77 K using Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption Instrument. Photocatalytic activity of the samples in degradation of 2,4,6-trichlorophenol was measured in a conventional annular photochemical reactor (Heraeus, 400 cm³) applying 6W UV lamp irradiating at 360 nm wavelength. 100 cm³/min air stream was pumped through the intensively stirred reactor. The initial concentration of TCP was 150 ppm and 0,5 g/l catalyst were used. At certain intervals 2 cm³ aliquots were taken from the reactor and analyzed by Merck Hitachi HPLC apparatus, using Hypersil C18 inverse phase column and 80-20% methanol-water mobile phase.

Results

Chemical composition of the parent and titania modified material (Table. 1) showed that during the pillaring procedure the highly acidic pillaring solution removed all the exchangeable sodium cations and also a part of the octahedral Mg layer was dissolved. The pillaring procedure resulted also in the significant increase of ion-exchange capacity. The iron content of the iron-exchanged materials amounted to 0,65 mmol/g.

Table 1
Chemical composition of the parent and titania pillared laponites

Sample	Na (mmol/g)	Mg (mmol/g)	Ti (mmol/g)	IEC (mmol/g)
Laponite	1.7	6.2	-	0.22
TiO ₂ -Laponite	0.02	1.9	4.3	0.79

The XRD investigations showed that upon pillaring the structure of individual hectorite layers were preserved, however no intensive (001) reflection at lower two theta angles could be observed. These type of pillared clays have been referred to as delaminated pillared clays in the literature. This partial structure disorder was also supported by the TEM results. The presence of finely dispersed anatase phase was verified by the very broad reflections on the XRD patterns. Increasing the amount of pillaring titania and the heat treatment temperature did not result in an intensity increase of the anatase phase. Iron-exchanged materials showed similar XRD patterns as the titania-modified varieties and no indication of separate Fe₂O₃ phase was observed.

Nitrogen adsorption experiments confirmed that after the pillaring procedure the BET surface area increased significantly from 290 m²/g to 445 m²/g. The pore size distribution showed bimodal pore structure with 2.2 and 3.6 nm average pore diameters.

DR UV-Vis spectra of the parent and TiO₂ and Fe modified samples compared to bulk anatase (Degussa P25) are shown on Fig. 1. It can be seen that independently of the titania content, all the titania and iron containing pillared clay materials show a red shift relative to the characteristic 330 nm absorption band of anatase. On one side this absorption band is an indication of titania pillars in the modified samples, on the other side it means that these materials can be excited with slightly lower energy of irradiation than bulk anatase phase. The iron containing TiO₂-laponite sample can be excited even by visible light.

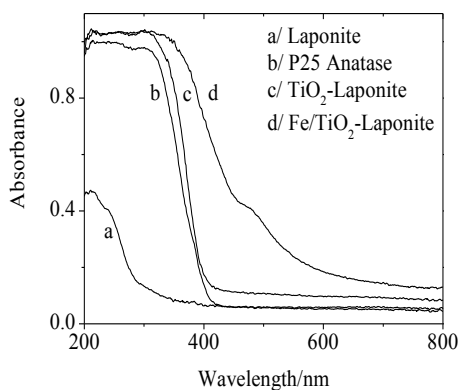


Fig. 1. UV-Vis spectra of the titania and iron modified laponites

FT-IR spectroscopic examination of the adsorbed pyridine showed the presence of both Brönsted and Lewis acid adsorption sites in the titania modified samples. Acidic sites can play an important role in the adsorption of TCP on the catalyst surface during the photocatalytic reaction.

The titania-pillared laponite materials proved to be active catalysts in photocatalytic TCP degradation. Total mineralization of chlorophenol was achieved in 150 minutes. The Langmuir-Hinshelwood model was applied to describe the oxidation kinetics.

The higher amount of titania on the pillared materials favorably influenced the catalytic activity, but the temperature of heat treatment did not have any effect on it. Iron containing TiO₂-Laponites showed higher catalytic activity due to their lower band gap energy.

Conclusions

Titania pillaring of laponite type silicates is an effective way of preparing porous materials, having high surface area and finely dispersed titania nanoparticles, active in heterogeneous photocatalytic degradation of polychlorinated phenols. Post-synthesis modifications with other type of transition metals, such as iron, can lead to enhanced photocatalytic activity.

Acknowledgements

Financial support by the Hungarian Research Fund, OTKA (grant F 61972), the National Office for Research and Technology (NKTH, GVOP project No. 3.2.1. 2004-04-0277/3.0) are greatly acknowledged.

References

- [1] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B.: Env.*, 47 (2004) 219.
- [2] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 186 (1999) 254.
- [3] J. Sterte, *Clays and Clay Minerals* 34(6) (1986) 658